

To be mailed

10/CH2409

PTO 03-3097

Japanese Kokai Patent Application No.  
Sho 54[1979]-86629

Base material for cosmetic products

[Takuma Yanagawa et al.]

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 54[1979]-86629

Int. Cl. <sup>2</sup> :	A 61 K 7/00
Japanese Classification No.:	31 A 0
Sequence No. for Office Use:	7432-4C
Filing No.:	Sho 52[1977]-153417
Filing Date:	December 20, 1977
Publication Date:	July 10, 1979
No. of Inventions:	1(Total of 10 pages)
Examination Request:	Not filed

BASE MATERIAL FOR COSMETIC PRODUCTS  
[Keshohin kizai]

Inventors:	Takuma Yanagawa et al.
Applicant:	Lion Yushi K.K.

[Attached amendments have been incorporated into the translation.]

Claims

/1\*

1. A base material for cosmetic products consisting of a cationic denatured starch with a quaternary nitrogen content of 1-5 wt%, which can be obtained by reacting a starch with a glycidyltrialkylammonium salt or a 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt.
2. The base material for cosmetic products described in Claim 1, in which the glycidyltrialkylammonium salt is a glycidyltrialkylammonium halide.
3. The base material for cosmetic products described in Claim 1, in which the 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt is a 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium halide.

---

\* [Numbers in the right margin indicate pagination in the foreign text.]

### Detailed explanation of the invention

This invention concerns a new base material for cosmetic products consisting of a cationic denatured starch. In more detail, it concerns a new cosmetic product base material consisting of a cationic denatured starch with a high quaternary nitrogen content and giving a satisfactory feel during application and upon completion of the application and also producing cosmetic products that are dermatologically stable.

In recent years, there has been a tendency to widely use natural products or their derivatives as base materials for cosmetic products due to their excellent characteristics of not harming the human body and having an affinity for hair and skin. For example, hydrolyzed proteins, lanolins, vitamins, and their derivatives have been proposed as base materials for cosmetic products to be mixed into hair care products, such as shampoos and conditioners, for example, and skin care products, such as creams and lotions, for example, and for improving the feel when they are used, such as the smoothness, softness, slickness, and for satisfactory combing, for example, as well as for improving the styled condition and the finished feel, such as the softness and the shine, for example, after they are used. When these natural products and their derivatives are used as base materials, and cosmetic products are prepared, results that are anticipated can be obtained concerning the feel during application. However, particularly with hair care products, it is an actual circumstance that the anticipated effect cannot be obtained in the finished feel after application. The removal of this base material together with other components during washing away with water after application can be considered to be the cause of this because existing base materials do not possess a sufficiently large adsorption onto hair and skin. Accordingly, a better finished feel can be obtained by using a base material that has a satisfactory affinity for hair and skin and that cannot be easily removed through washing with water. /2

As a result of diligent repeated research while paying attention to this point and developing a base material for cosmetic products that provides a satisfactory finished feel by staying on the skin and hair even after it is washed away when processed into shampoos and conditioners and can maintain a satisfactory finished feel over a long period of time in prepared skin care products, such as creams and lotions, etc., the inventors of this invention have discovered that certain types of cationic denatured starches have a large affinity for hair and skin and are satisfactory as base materials for cosmetic products, and this invention has been completed based on that knowledge.

Cationic denatured starch has been conventionally used primarily as a paper strengthening agent, yield improving agent, filtration improving agent, and a coagulating agent in paper manufacturing. However, when existing cationic denatured starches are directly used as base materials for cosmetic products, such as shampoos, conditioners, and creams, for example,

almost no improvement is observed in the feel during application and at completion. Contrary to this, when a cationic denatured starch having a quaternary nitrogen content higher than that of a conventional type and which is obtained by reacting a starch with a glycidyltrialkylammonium salt or a 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt is used as the base material for cosmetic products, it was acknowledged that an improvement in feel during application and in the finished feel could be attained.

Accordingly, this invention offers a base material for cosmetic products that consists of a cationic denatured starch with a quaternary nitrogen content of 1-5 wt%, which can be obtained by reacting a starch with a glycidyltrialkylammonium salt or a 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt.

Starches of all origins including sweet potato starch, white potato starch, flour starch, corn starch, rice starch, and tapioca starch, for example, may be used as materials for the cationic denatured starch in this invention, and commercial products can be directly used. As the material, soluble starch (acid treated starch), which is a starch that is hydrolyzed through the utilization of an inorganic acid or an organic acid, may also be used.

Examples of glycidyltrialkylammonium salts that can be reacted with a starch include glycidyltrimethylammonium chloride, glycidyltriethylammonium chloride, glycidylmethylethylammonium chloride, glycidylmethyldiethylammonium chloride, glycidyltripropylammonium chloride, glycidylmethylethylpropylammonium chloride, and equivalent bromides and iodides, for example. Examples of 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salts include 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyltriethylammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyldimethylethylammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropylmethyldiethylammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyltripropylammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropylmethylethylpropylammonium chloride, and equivalent bromides and iodides, for example.

The reaction between a starch and a glycidyltrialkylammonium salt or a 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt is obtained under the presence of an alkali catalyst, such as sodium hydroxide, for example, by adding a solution of a glycidyltrialkylammonium salt or a 3-halogeno-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt into a starch suspension and neutralizing the reaction mixture after a heating reaction with an acid, such as a hydrochloric acid, for example. When a hydrophilic solvent, such as methanol, for example, is added to the reaction mixture, which is obtained in this manner, the cationic denatured starch begins to precipitate as a white solid. This is collected and dried.

In this case, it is necessary to use reaction conditions for attaining a quaternary nitrogen content of the cationic denatured starch within a range of 1-5 wt%. A cationic denatured starch that contains quaternary nitrogen within this range has sufficient affinity for hair and skin. When the content of the quaternary nitrogen is less than 1 wt%, the affinity is insufficient, and the effect is not observed when actually used in shampoos, conditioners, and creams, etc. When the content of the quaternary nitrogen exceeds 5 wt%, a sticky feel occurs when a product is used, and not only does the feel during application deteriorate, but the anticipated level of improvement in the finished feel after application cannot be observed, and this is not economically beneficial as well.

The cationic denatured starch obtained in the aforementioned manner contains quaternary nitrogen within a satisfactory range. Therefore, it has an excellent affinity for carboxylic radicals of proteins that make up hair and skin, and the adsorption onto hair and skin is significantly improved. Accordingly, when this is used in a conditioner, it displays an effect in coexistence with all cationic active agents including monoalkyltrimethylammonium salts and dialkyldimethylammonium salts, for example, and improvements in curl retention, combing smoothness, and luster, for example, after use in particular can be attained. When used in a shampoo, the cationic denatured starch in this invention is a polymer having a sufficient amount of quaternary nitrogen radicals, and forms a complex with anionic active agents that coexist. This complex is soluble in a aqueous solution where anionic active agents exist, and therefore, its stable existence is possible without deterioration of the outer appearance of commercial products at all. Moreover, a shampoo using the cationic denatured starch in this invention displays a dramatic effect for points like a decrease in the tenacity of foam and the squeaky feel of the hair and an improvement in the smoothness, for example, during its application and an improvement of the combing smoothness, curl retention, softness, and luster, for example, after it is applied. It is considered that the complex between the cationic denatured starch obtained through this invention and anionic active agents that are used displays sufficient adsorption onto hair just like a simple cationic denatured starch. When used in a shampoo, these effects change according to the anionic active agents that are used. The effect is most significant when used in combination with magnesium and calcium salts of alkylethoxy sulfates or alkyl sulfates or an ampholytic active agent, and the effect decreases in the order of triethanolamine salts and the sodium salts of alkylethoxy sulfates and alkyl sulfates. The cationic denatured starch in this invention, when it is dissolved in water, yields a smooth aqueous solution with a good clarity compared to another starch. Therefore, when mixed into a skin care product, such as a cream, for example, a satisfactory feel during application and final feel can be provided without deterioration of the outer appearance of the product. Furthermore, the adsorption onto the skin lasts, and a smooth and soft effect can be displayed for a long time. The mixing amount of the cationic denatured starch



in this invention into hair care products, such as shampoos and conditioners, for example, is satisfactory at 0.1-5 wt%. An ect is not sufficiently displayed when less than 0.05 wt%, and a sticky feel occurs when it is used with the feel during application deteriorating when over 5 wt%. A satisfactory mixing amount into skin care products, such as creams, for example, is 0.5-10 wt%.

The cationic denatured starch in this invention can be mixed into various types of cosmetic products like conventional hydrolyzed proteins, lanolins, vitamins, and their derivatives. Next, this invention will be explained in more detail in the application examples below.

#### Application Example 1

30 g of a white potato starch are dispersed into 150 g of a 50 wt% isopropanol aqueous solution, 9.9 g of a 15 wt% sodium hydroxide aqueous solution (0.2 times the molar weight of the starch) are added and heated at 45°C for 1 h. Next, a glycidyltrimethylammonium chloride (will be abbreviated as GTA below) aqueous solution is added so that the effective component is 14.0 g (0.5 times the molar weight of the starch), heated, and reacted at 50°C for 3 h. At the completion of the reaction, 4.2 g of concentrated hydrochloric acid (1.1 times the molar weight of the finished sodium hydroxide) are diluted by 150 g of a 50 wt% isopropanol aqueous solution and used for neutralization. After neutralization at room temperature for 1 h, the reaction solution is poured into 300 g of methanol, the reaction product is allowed to precipitate, and is filtered. The obtained sediment is repeatedly washed with 300 g of methanol 3 times, and the reaction product is dried under reduced pressure.

The nitrogen content of the cationic denatured starch obtained in this manner is 2.63 wt%, and the content of the ionic chlorine is 6.67 wt%. The degree of substitution (D.S.) of the cationic radical obtained from this nitrogen content in the equation below is 0.425.

$$\text{D.S.} = 162.14 \times \text{nitrogen content (N\%)} / (1401 - 151.64 \times \text{nitrogen content (N\%)})$$

#### Application Example 2

To check the mixing effect of the cationic denatured starch in this invention, 2 clear type shampoos including (A) a type wherein the cationic denatured starch is mixed with an anionic surface active agent of lauryl ether sulfate magnesium salt and (B) a type wherein the cationic denatured starch is not mixed with an anionic surface active agent of lauryl ether sulfate sodium salt are prepared using the cationic denatured starch obtained in Application Example 1. They are used by 20 females, and performance evaluations are obtained.

Table 1 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 2 shows the performance evaluations of these shampoos. Table 2 indicates that a

mixture with the cationic denatured starch is excellent with I, that there is no difference between mixtures with and without the cationic denatured starch with II, and mixture not containing the cationic denatured starch is excellent with III, and the number indicates the number of testers.

Table 1

成 分	配合量 (重量部)	
	A	B
ラウリルエーテルサルフエー トマグネシウム塩	10	—
ラウリルエーテルサルフエー トナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノール アミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノール アミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

- Key: 1 Components  
 2 Mixing amount (weight parts)  
 3 Lauryl ether sulfate magnesium salt  
 4 Lauryl ether sulfate sodium salt  
 5 Triethanolamine laurate  
 6 Coconut fatty acid diethanol amide  
 7 Cationic denatured starch  
 8 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt  
 9 Fragrance, colorant, preservative  
 10 Suitable amounts  
 11 Purified water  
 12 Up to 100

Table 2

試験項目		I	II	III
使用時	泡立ち	8	12	0
	ぬめり感	4	13	3
	滑らかさ	4	14	2
	柔らかさ	3	15	2
	くし通りの良さ	3	17	0
仕上がり時	ぬめり感	14	5	1
	柔らかさ	11	7	2
	しつとり感	14	4	2
	滑らかさ	15	4	1
	くし通りの良さ	15	1	1
	つや	16	1	0

Key: 1 Testing items  
 2 During application  
 3 Foaming  
 4 Sticky feel  
 5 Smoothness  
 6 Softness  
 7 Combing  
 8 Upon completion  
 9 Moistness  
 10 Luster

As clearly shown in Table 2, no significant difference can be observed with respect to the performances during application, but a significant improvement can be observed when using the base material in this invention with respect to the performances upon completion.

### Application Example 3

Two clear type shampoos including (A) a mixture with the cationic denatured starch prepared in Application Example 2 and (C) a mixture without said starch for comparison are used, and the performances are evaluated as in Application Example 2.

Table 3 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 4 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers in Table 4 indicate the same as in Table 2.



Table 3

成 分	配合量 (重量部)	
	A	C
ラウリルエーテルサル フェートマグネシウム塩	10	10
ラウリン酸トリエタノール アミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 Lauryl ether sulfate magnesium salt
  - 4 Triethanolamine laurate
  - 5 Coconut fatty acid diethanol amide
  - 6 Cationic denatured starch
  - 7 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 8 Fragrance, colorant, preservative
  - 9 Proper amount
  - 10 Purified water
  - 11 Up to 100

Table 4

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	6	13	1
	ぬめり感	4	14	2
	滑らかさ	3	15	2
	柔らかさ	3	14	3
	くし通りの良さ	2	16	2
仕 上 り 時 つ	ぬめり感	12	6	2
	柔らかさ	10	7	3
	しつとり感	11	6	3
	滑らかさ	12	7	1
	くし通りの良さ	12	6	2
	つや	15	4	1

- Key:
- 1 Items
  - 2 During application
  - 3 Foaming
  - 4 Sticky feel
  - 5 Smoothness
  - 6 Softness
  - 7 Combing
  - 8 Upon completion
  - 9 Moistness
  - 10 Luster

As clearly shown in Table 4, there is no significant difference between the two during application, however, a significant improvement can be observed when using the base material in this invention with respect to the performances upon completion.

#### Application Example 4

Using the cationic denatured starch obtained in Application Example 1, (D) which is a cationic denatured starch mixed with an ampholytic surface active agent of 2-lauryl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolium betaine is prepared. 2 clear type shampoos including this and (B) as prepared in Application Example 2 in which a cationic denatured starch is not mixed with an anionic surface active agent of lauryl ether sulfate sodium

salt are used, and performance evaluations are obtained in the same manner as in Application Example 2.

Table 5 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 6 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers in Table 6 indicate the same as in Table 2.

Table 5

成 分	配合量 (重量部)	
	D	B
2-ラウリル-N-カル ボキシメチル-N-ヒド ロキシエチルイミダゾリ ニウムベタイン	10	—
ラウリルエーテルサルフ エートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノー ルアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノール アミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100まで	100まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 2-lauryl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolium betaine
  - 4 Lauryl ether sulfate sodium salt
  - 5 Triethanolamine laurate
  - 6 Coconut fatty acid diethanol amide
  - 7 Cationic denatured starch
  - 8 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 9 Fragrance, colorant, preservative
  - 10 Suitable amounts
  - 11 Purified water
  - 12 Up to 100

Table 6

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	6	12	2
	ぬめり感	5	12	3
	滑らかさ	4	14	2
	柔らかさ	4	15	1
	くし通りの良さ	3	16	1
仕 上 り 時	ぬめり感	14	4	2
	柔らかさ	11	7	2
	しつとり感	12	5	3
	滑らかさ	13	5	2
	くし通りの良さ	13	5	2
	つ や	13	6	1

Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Foaming  
 4 Sticky feel  
 5 Smoothness  
 6 Softness  
 7 Combing  
 8 Upon completion  
 9 Moistness  
 10 Luster

As clearly shown in Table 6, a significant improvement can be observed in the performances upon completion as when using the lauryl ether sulfate magnesium salt as the anionic surface active agent in Application Example 2.

#### Application Example 5

/6

(E) A clear type shampoo is prepared by using the cationic denatured starch obtained in Application Example 1, and in which lauryl ether sulfate triethanolamine salt is mixed as the anionic surface active agent. For comparison, (B) a clear type shampoo prepared in Application Example 2 is used, and performance evaluations are obtained in the same manner as in Application Example 2.

Table 7 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 8 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers in Table 8 indicate the same as in Table 2.

Table 7

成 分	配合量 (重量部)	
	E	B
ラウリルエーテルサルフ エートトリエタノールア ミン塩	10	—
ラウリルエーテルサルフ エートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノール アミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノール アミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100まで	100まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 Lauryl ether sulfate triethanolamine salt
  - 4 Lauryl ether sulfate sodium salt
  - 5 Triethanolamine laurate
  - 6 Coconut fatty acid diethanol amide
  - 7 Cationic denatured starch
  - 8 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 9 Fragrance, colorant, preservative
  - 10 Suitable amounts
  - 11 Purified water
  - 12 Up to 100

Table 8

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	5	13	2
	ぬめり感	3	15	2
	滑らかさ	2	15	3
	柔らかさ	3	15	2
	くし通りの良さ	2	16	2
仕 上 り 時	ぬめり感	11	6	3
	柔らかさ	9	8	3
	しつとり感	9	7	4
	滑らかさ	10	7	3
	くし通りの良さ	12	6	2
	つや	12	6	2

Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Foaming  
 4 Sticky feel  
 5 Smoothness  
 6 Softness  
 7 Combing  
 8 Upon completion  
 9 Moistness  
 10 Luster

As clearly shown in Table 8, although slightly inferior when compared to Application Example 2 or Application Example 4 which use lauryl ether sulfate magnesium salt as an anionic surface active agent or 2-lauryl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolium betaine as an ampholytic surface active agent, a reliable effect is observed in the performances upon completion.

#### Application Example 6

(F) A clear type shampoo is prepared by using the cationic denatured starch obtained in Application Example 1 and in which lauryl ether sulfate sodium salt is mixed as an anionic surface active agent. For comparison, (B) a clear type shampoo prepared in Application Example 2 is used, and performance evaluations are obtained in the same manner as in Application Example 2.



Table 9 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 10 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers in Table 10 indicate the same as in Table 2.

Table 9

/7

成 分	配合量 (重量部)	
	F	B
ラウリルエーテルサル ブエートナトリウム塩	10	10
ラウリン酸トリエタノ ールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノー ールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100まで	100まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 Lauryl ether sulfate sodium salt
  - 4 Triethanolamine laurate
  - 5 Coconut fatty acid diethanol amide
  - 6 Cationic denatured starch
  - 7 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 8 Fragrance, colorant, preservative
  - 9 Suitable amounts
  - 10 Purified water
  - 11 Up to 100

Table 10

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	6	12	2
	ぬめり感	3	15	2
	滑らかさ	3	15	2
	柔らかさ	2	15	3
	くし通りの良さ	2	15	3
仕 上 り 時	ぬめり感	9	8	3
	柔らかさ	9	8	3
	しつとり感	8	7	5
	滑らかさ	9	7	4
	くし通りの良さ	10	7	3
	つや	10	7	3

Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Foaming  
 4 Sticky feel  
 5 Smoothness  
 6 Softness  
 7 Combing  
 8 Upon completion  
 9 Moistness  
 10 Luster

As clearly shown in Table 10, a slight improvement in the performances is observed when the cationic denatured starch is mixed.

#### Application Example 7

Two pearl form shampoos including (A') one that is mixed with the cationic denatured starch obtained in Application Example 1 and (B') one without said starch are prepared, they are used by 30 females, and their performance evaluations are obtained in the same manner as in Application Example 2.

Table 11 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 12 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers in Table 12 indicate the same as in Table 2.

Table 11

成 分	配合量 (重量部)	
	A'	B'
2-ラウリル-N-カル ボキシメチル-N-ヒド ロキシエチルイミダゾリ ニウムベタイン	10	10
ヤシ脂肪酸ジエタノール アミド	5	5
アルキルエーテルサルフ エートナトリウム塩	10	10
ジステアリン酸エチレング リコール	2.5	2.5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100 まで	100 まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 2-lauryl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolium betaine
  - 4 Coconut fatty acid diethanol amide
  - 5 Alkyl ether sulfate sodium salt
  - 6 Ethylene glycol distearate
  - 7 Cationic denatured starch
  - 8 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 9 Fragrance, colorant, preservative
  - 10 Suitable amounts
  - 11 Purified water
  - 12 Up to 100

Table 12

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	10	18	2
	ぬめり感	6	21	3
	滑らかさ	7	21	2
	柔らかさ	9	19	2
	くし通りの良さ	6	24	0
仕 上 り 時	ぬめり感	18	9	3
	柔らかさ	10	17	3
	しつとり感	20	8	2
	滑らかさ	22	5	3
	くし通りの良さ	25	3	2
	つ や	22	8	0

Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Foaming  
 4 Sticky feel  
 5 Smoothness  
 6 Softness  
 7 Combing  
 8 Upon completion  
 9 Moistness  
 10 Luster

As clearly shown in Table 12, a significant improvement is observed with respect to the performances upon completion when using the base material in this invention.

#### Application Example 8

/8

30 g of a soluble starch are dispersed into 150 g of a 70 wt% ethanol aqueous solution and 4.9 g of a 15 wt% sodium hydroxide aqueous solution (0.1 times the molar weight of the soluble starch) are added. Next, a GTA aqueous solution is added so that the effective component is 20.8 g (0.74 times the molar weight of the soluble starch), heated, and reacted at 60°C for 6.5 h. At the completion of the reaction, 150 g of a 70 wt% ethanol aqueous solution are added to the reaction system, and cooled until the internal temperature reaches approximately 25°C. Neutralization is obtained with the hydrochloric acid of specification 1 so that the pH by a pH meter remains within a range of 5.5-6.5. Stirring further continues for 1 h, followed by

washing. After washing for neutralization, the reaction solution is filtered, and a reaction product is obtained. The obtained reaction product is washed with 150 g of a 70 wt% ethanol aqueous solution, and then dried under reduced pressure.

The nitrogen content of the cationic denatured starch obtained in this manner is 2.53 wt%, and the content of ionic chloride is 6.53 wt%. The obtained degree of substitution (D.S.) of the cationic radical from this nitrogen content is 0.403.

To check the mixing effect of the cationic denatured starch in this invention, a clear type shampoo (G) is prepared using the cationic denatured starch obtained above, and in which lauryl ether sulfate magnesium salt is mixed as the anionic surface active agent. For a comparison, a clear type shampoo (B) prepared in Application Example 2 is used, and the performance evaluation is obtained as in Application Example 2.

Table 13 shows the compositional components of the shampoos and their mixing amounts, and Table 14 shows their performance evaluations. I, II, and II and the numbers in Table 14 indicate the same as in Table 2.

Table 13

成 分	配 合 量 ( 重 量 部 )	
	G	B
ラウリルエーテルサルフ エートマグネシウム塩	10	—
ラウリルエーテルサルフ エートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノー ルアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノール アミド	5	5
カチオン変性可溶性デ ンブ	1	0
エデト酸ナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

- Key: 1 Components  
 2 Mixing amount (weight parts)  
 3 Lauryl ether sulfate magnesium salt  
 4 Lauryl ether sulfate sodium salt  
 5 Triethanolamine laurate  
 6 Coconut fatty acid diethanol amide  
 7 Cationic denatured starch

- 8 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt  
 9 Fragrance, colorant, preservative  
 10 Suitable amounts  
 11 Purified water  
 12 Up to 100

Table 14

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	泡立ち	5	13	2
	ぬめり感	4	14	2
	滑らかさ	2	15	3
	柔らかさ	3	14	3
	くし通りの良さ	2	16	2
仕上がり時	ぬめり感	11	6	3
	柔らかさ	10	7	3
	しつとり感	9	7	4
	滑らかさ	11	6	3
	くし通りの良さ	12	6	2
	つや	14	4	2

- Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Foaming  
 4 Sticky feel  
 5 Smoothness  
 6 Softness  
 7 Combing  
 8 Upon completion  
 9 Moistness  
 10 Luster

As clearly shown in Table 14, a significant improvement in the performance is observed when using the base material in this invention.

#### Application Example 9

Two clear liquid type hair conditioners including (A'') wherein the cationic denatured starch obtained in Application Example 1 is mixed and (B'') one without said starch for



comparison are prepared. They are used by 30 females, and the performance evaluations are obtained in the same manner as in Application Example 2.

Table 15 shows the compositional components of the conditioners and their mixing amounts, and Table 16 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers indicate the same as in Table 2.

Table 15

成 分	配合量 (重量部)	
	A''	B''
ステアリルトリメチル アンモニウムクロリド	5	5
水溶性ラノリン	1	1
増 粘 剤	2	2
カチオン変性デンプン	1	0
エタノール	10	10
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100まで	100まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 Stearyltrimethylammonium chloride
  - 4 Water soluble lanolin
  - 5 Thickener
  - 6 Cationic denatured starch
  - 7 Ethanol
  - 8 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 9 Fragrance, colorant, preservative
  - 10 Suitable amounts
  - 11 Purified water
  - 12 Up to 100

Table 16

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	ぬめり感	14	14	2
	滑らかさ	13	13	4
	柔らかさ	14	13	3
	くし通りの良さ	15	14	1
仕上がり時	ぬめり感	16	10	4
	柔らかさ	15	12	3
	しつとり感	16	12	2
	滑らかさ	18	10	2
	くし通りの良さ	21	7	2
	つや	23	6	1

Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Sticky feel  
 4 Smoothness  
 5 Softness  
 6 Combing  
 7 Upon completion  
 8 Moistness  
 9 Luster

As clearly shown in Table 16, a significant improvement in the performances can be observed when using the base material in this invention both during application and upon completion.

#### Application Example 10

Two types of cream form hair conditioners including (A''') wherein the cationic denatured starch obtained in Application Example 1 is mixed and (B''') one without said starch are prepared. They are used by 30 females, and the performance evaluations are obtained in the same manner as in Application Example 2.

Table 17 shows the compositional components of the conditioners and their mixing amounts, and Table 18 shows their performance evaluations. I, II, and III and the numbers in Table 18 indicate the same as in Table 2.

Table 17

成 分	配 合 量	
	A'''	B'''
ジステアリルジメチル アンモニウムクロリド	5	5
セチルアルコール	3	3
プロピレングリコール	6	6
ポリオキシエチレン セチルエーテル	1	1
グリセリン	4	4
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

- Key:
- 1 Components
  - 2 Mixing amount (weight parts)
  - 3 Distearyl dimethyl ammonium chloride
  - 4 Cetyl alcohol
  - 5 Propylene glycol
  - 6 Polyoxyethylene cetyl ether
  - 7 Glycerin
  - 8 Cationic denatured starch
  - 9 Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt
  - 10 Fragrance, colorant, preservative
  - 11 Suitable amounts
  - 12 Purified water
  - 13 Up to 100

Table 18

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	ぬめり感	14	11	5
	滑らかさ	13	11	6
	柔らかさ	13	11	6
	くし通りの良さ	15	10	5
仕 上 り 時	ぬめり感	16	8	6
	柔らかさ	15	9	6
	しつとり感	14	10	6
	滑らかさ	16	9	5
	くし通りの良さ	18	7	5
	つ や	15	8	7

- Key: 1 Items  
 2 During application  
 3 Sticky feel  
 4 Smoothness  
 5 Softness  
 6 Combing  
 7 Upon completion  
 8 Moistness  
 9 Luster

As clearly shown in Table 18, a significant improvement in the performances can be observed when using the base material in this invention both during application and upon completion.

#### Application Example 11

2 wt parts of the cationic denatured starch of Application Example 1 are mixed into a mixture of 10 wt parts of liquid paraffin (70 seconds), 10 wt parts of Vaseline, 0.5 wt part of glycerin monostearate, 2 wt parts of isopropyl palmitate, and 3 wt parts of glycerin, and a fragrance and a preservative in suitable amounts are also added; a total amount of 100 wt parts is obtained with purified water, and a neutral cream is prepared.

/10

The neutral cream obtained in this manner, when compared to those without mixed cationic denatured starch, is dramatically improved at points such as smoothness and softness, for example. Moreover, the effect lasted for a long time.

To be mailed.

⑱日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—86629

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
A 61 K 7/00

識別記号 ⑤日本分類  
31 A 0

庁内整理番号  
7432—4C

④公開 昭和54年(1979)7月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭化粧品基材

船橋市三咲町425—1—402

②特 願 昭52—153417

⑫発 明 者 雑賀大貳

②出 願 昭52(1977)12月20日

千葉市千城台東町2丁目5番6号

⑫発 明 者 柳川琢磨

⑪出 願 人 ライオン油脂株式会社

東京都世田谷区野沢3丁目1番  
16号

東京都墨田区横網一丁目2番22号

同 川田恭行

⑭代 理 人 弁理士 阿形明

PTO 2003-3097

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称 化粧品基材

2. 特許請求の範囲

- (1) デンブンにグリシルトリアルキルアンモニウム塩又は3—ハロゲノ—2—ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を反応させて得られる第四級窒素含有率1～5重量%のカチオン変性デンプンからなる化粧品基材。
- (2) グリシルトリアルキルアンモニウム塩がグリシルトリアルキルアンモニウムハライドである特許請求の範囲第1項記載の化粧品基材。
- (3) 3—ハロゲノ—2—ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩が3—ハロゲノ—2—ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハライドである特許請求の範囲第1項記載の化粧品基材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、カチオン変性デンプンからなる新規な化粧品基材、さらに詳しくいえば良好な使用感、仕上がり感を与え、かつ皮膚科学的に安定な化粧品を与える第四級窒素含有率の高いカチオン変性デンプンからなる化粧品基材に關するものである。

近年、人体に対する無害性、毛髪や皮膚に対する親和性及びその優れた特性から、天然物又はその誘導体が化粧品基材として広く利用される傾向にある。例えば、シャンプー、リンスなどのヘアー・ケア製品やクリーム、乳液などのスキン・ケア製品に配合し、その使用時における滑かさ、柔かさ、ぬめり感、くし通りのよさなどの使用感の向上、また使用後における整髪状態、しつとり感、つやなどの仕上がり感の向上を目的として、加水分解タンパク質、ラノリン、ビタミン類及びそれらの誘導体が化粧品基材として提案されている。しかしながら、実際にこれらの天然品及びその誘導体を基材として化粧品を調製すると、使用感については期待どおりの結果が得られるが、特にヘアー・ケア製品の場合、使用後の仕上がり感につ

いては予期したほどの効果が認められないのが実情である。この理由としては、これまでの基材は毛髪又は皮膚への吸着力が十分に大きくないため、使用後に水で洗い流す際、この基材が他の成分とともに除かれてしまうことが考えられる。したがって、毛髪や皮膚との親和性が良好で、水洗いにより容易に除去されない物質を基材として用いれば、より優れた仕上がり感が得られることになる。

本発明者らは、この点に着目し、シャンプーやリンスに加工した場合は、洗い流した後も皮膚や毛髪上に残留して良好な仕上がり感を与え、またクリームや乳液などのスキンケア製品とした場合には、長期間にわたって良好な仕上がり感を持続しうる化粧品基材を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ある種のカチオン変性デンプンが毛髪や皮膚に対して大きな親和性をもち、化粧品基材として好適であることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

カチオン変性デンプンは、従来より主として製紙用の紙力増強剤、歩留り向上剤、ろ水性向上剤

デンプン、タピオカデンプンなどどのような由来のものでもよく、市販品をそのまま用いることができる。また原料としてデンプンを無機酸又は有機酸を利用し、加水分解を行つた可溶性デンプンも用いることができる。

このデンプンと反応させるグリシジルトリアルキルアンモニウム塩としては、例えば、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、グリシジルトリエチルアンモニウムクロリド、グリシジルジメチルエチルアンモニウムクロリド、グリシジルメチルジエチルアンモニウムクロリド、グリシジルトリプロピルアンモニウムクロリド、グリシジルメチルエチルプロピルアンモニウムクロリド及び相当するブロミド、ヨージドなどをあげることができる。また、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩として例えば3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルエ

特開昭54-86629(2)

又は凝集剤として使用されていたが、従来のカチオン変性デンプンをそのままシャンプー、リンス、クリームなどの化粧品基材として用いても、使用感、仕上がり感の向上はほとんど認められない。これに対し、デンプンにグリシジルトリアルキルアンモニウム塩又は3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を反応させて得られる、第四級窒素含有率が従来のもものよりも高いカチオン変性デンプンを化粧品基材として用いると、使用感、仕上がり感の改善が達成されることが分つた。

したがって、本発明は、デンプンにグリシジルトリアルキルアンモニウム塩又は3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を反応させて得られる第四級窒素含有率1~5重量%のカチオン変性デンプンからなる化粧品基材を提供するものである。

本発明のカチオン変性デンプンの原料となるデンプンは、かんしょデンプン、ばれいしょデンプン、小麦デンプン、とうもろこしデンプン、米デ

ンチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメチルジエチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリプロピルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメチルエチルプロピルアンモニウムクロリドおよび相当するブロミド、ヨージドなどをあげることができる。

デンプンとグリシジルトリアルキルアンモニウム塩又は3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩との反応は、例えば水酸化ナトリウムのようなアルカリ触媒の存在下、デンプンの懸濁液にグリシジルトリアルキルアンモニウム塩又は3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩溶液を加え、加熱反応後反応混合物を塩酸のような酸で中和することによつて行われる。このようにして得た反応混合物にメタノールのような親水性溶媒を加えると、カチオン変性デンプンが白色固体として沈殿してくるのでこれを捕集し乾燥する。

この場合、カチオン変性デンプンの第四級窒素



含有率が1～5重量%の範囲になるような条件のもとで反応を行う必要がある。この範囲の第四級窒素を含有するカチオン変性デンプンは毛髪や皮膚に対する親和性が十分となるが、第四級窒素の含有率が1重量%よりも少ないと親和性が不十分であり、実際シャンプー、リンス、クリームなどに使用しても効果が認められない。第四級窒素含有率が5重量%よりも多くなつた場合には、使用時にべとつき感が生じ使用感を悪化させるばかりでなく、使用後の仕上がり感も期待する程は向上せず経済的にも不利である。

前記のようにして得られたカチオン変性デンプンは、好適な範囲で第四級窒素を含有するため、毛髪や皮膚を構成しているタンパク質のカルボキシル基との親和性に優れ、毛髪や皮膚への吸着が大巾に向上する。したがつて、これをリンスに使用した場合、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩など全ての陽イオン活性剤との共存のもとで効力を発揮し、特に使用後のカール保持性、くし通りのよさ、

又は両性活性剤と併用した場合が最も効果が著しく、アルキルエトキシ硫酸エステル及びアルキル硫酸エステルのトリエタノールアミン塩、ナトリウム塩の順に効果が減少する。また、本発明によるカチオン変性デンプンは水に溶解させた場合デンプンに比して透明性のよい滑らかな水溶液が得られるため、クリームなどのスキン・ケア製品に配合した場合、製品の外観を損なうことなく、良好な使用感と仕上がり感を付与することができる。さらに、皮膚への吸着が持続するため滑らかで、しつとりとした効果を長時間にわたつて発揮することができる。本発明によるカチオン変性デンプンのシャンプー、リンスなどのヘアー・ケア製品への配合量は、0.1～5重量%が好ましく、0.05重量%以下では効果が十分に発揮されず5重量%以上では使用時にべとつき感が生じ使用感が悪くなる。クリームなどのスキン・ケア製品への配合量は0.5～10重量%が好ましい。

本発明のカチオン変性デンプンは、従来の加水分解タンパク質、ラノリン、ビタミン類あるいは

つやなどの向上が計れる。シャンプーに使用した場合、本発明のカチオン変性デンプンが十分に第四級窒素基を有したポリマーであるため、共存する陰イオン活性剤とコンプレックスを形成する。このコンプレックスは陰イオン性活性剤が存在する水溶液中で可溶であるため、なんら商品外観を損なうことなく安定に共存しうる。しかも本発明のカチオン変性デンプンを使用したシャンプーは、使用時においては泡のねばり強さ、毛髪のきしみ感の減少、滑らかさなどの向上をもたらす。使用後においては、くし通りのよさ、カール保持性、しつとり感、つやを向上させるという点で著しい効果を発揮する。これは本発明により得られるカチオン変性デンプンと使用した陰イオン活性剤とのコンプレックスが、カチオン変性デンプン単体の場合と同様毛髪によく吸着するためと考えられる。シャンプーに使用した場合は、これらの効果は使用する陰イオン活性剤の種類により変化する。アルキルエトキシ硫酸エステルあるいはアルキル硫酸エステルのマグネシウム及びカルシウム塩、

これらの誘導体の場合と同様にして各種化粧品に配合することができる。次に実施例をあげ本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

ばれいしょデンプン30gを50重量%のイソプロパノール水溶液150gに分散させ、15重量%の水酸化ナトリウム水溶液9.9g(対デンプン0.2倍モル量)を添加し、次に有効成分が14.0g(対デンプン0.5倍モル量)となるようグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド(以下GTAと記す)水溶液を加え、加温し50℃で3時間反応させる。反応終了後濃塩酸4.2g(仕込み水酸化ナトリウム1.1倍モル量)を50重量%のイソプロパノール水溶液150gで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール300gに反応液を注入し、反応生成物を沈殿させ、ろ別した。得られた沈殿をメタノール300gで3回洗浄を繰返した後反応生成物を減圧下で乾燥した。

このようにして得られたカチオン変性デンプンの窒素含有率は2.63重量%であり、イオン性塩

素の含有率は 6.67 重量%であつた。この窒素含有率から下記の式によりカチオン基の置換度 (D. S.) を求めると 0.425 であつた。

$$D. S. = \frac{162.14 \times \text{窒素含有率} (N\%)}{1401 - 151.64 \times \text{窒素含有率} (N\%)}$$

#### 実施例 2

本発明のカチオン変性デンプンの配合効果を調べるために、実施例 1 で得たカチオン変性デンプンを用い、ラウリルエーテルサルフェートマグネシウム塩の陰イオン界面活性剤にカチオン変性デンプンを配合してなるもの(A)と、ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩の陰イオン界面活性剤にカチオン変性デンプン無配合のもの(B)の二種類の透明タイプのシャンプーを調製し、これを 20 人の女性に使用させ性能評価を行つた。

第 1 表はシャンプー組成成分とその配合量、第 2 表はそれらのシャンプーに対する性能評価を示す。ただし、第 2 表中、I はカチオン変性デンプン配合のものが優れている、II はカチオン変性デ

第 2 表

試験項目		I	II	III
使用時	泡立ち	8	12	0
	ぬめり感	4	13	3
	滑らかさ	4	14	2
	柔らかさ	3	15	2
	くし通りの良さ	3	17	0
仕上り時	ぬめり感	14	5	1
	柔らかさ	11	7	2
	しつとり感	14	4	2
	滑らかさ	15	4	1
	くし通りの良さ	15	4	1
	つや	16	4	0

第 2 表から明らかなように、使用時の性能に關しては特に顕著な差は認められないが仕上り時の性能に關しては本発明の基材を用いた場合かなりの性能の向上が認められる。

特開昭54-86629(4)

ンプンを配合したものとし、ないものとは変わらない、II はカチオン変性デンプン無配合のものが優れていることを意味し、また各数字は人数を示す。

第 1 表

成 分	配合量 (重量部)	
	A	B
ラウリルエーテルサルフェートマグネシウム塩	10	—
ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

#### 実施例 3

実施例 2 で調製したカチオン変性デンプンを配合したもの(A)と比較のための無配合のもの(C)の 2 種類の透明シャンプーを使用し、実施例 2 と同様にして性能評価を行つた。

第 3 表はシャンプー組成成分とその配合量、第 4 表はその性能評価を示す。ただし、第 4 表中の I、II、III 及び数字は第 2 表の場合と同じ意味である。

第 3 表

成 分	配合量 (重量部)	
	A	C
ラウリルエーテルサルフェートマグネシウム塩	10	10
ラウリン酸トリエタノールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

第 4 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	泡立ち	6	13	1
	ぬめり感	4	14	2
	滑らかさ	3	15	2
	柔らかさ	3	14	3
	くし通りの良さ	2	16	2
仕上り時	ぬめり感	12	6	2
	柔らかさ	10	7	3
	しつとり感	11	6	3
	滑らかさ	12	7	1
	くし通りの良さ	12	6	2
つ や		15	4	1

第 4 表から明らかなように、使用時には両者において特に顕著な差はないが、仕上り時の性能に関しては本発明の基材を用いた場合かなりの性能の向上が認められる。

第 5 表

成 分	配合量(重量部)	
	D	B
2-ラウリル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン	10	—
ラウリルエーテルサルファートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100まで	100まで

特開昭54-86629(5)

実施例 4

実施例 1 で得たカチオン変性デンプンを用い、2-ラウリル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインの両性界面活性剤にカチオン変性デンプンを配合したもの(D)を調製し、これと実施例 2 で調製した、ラウリルサルファートナトリウム塩の陰イオン界面活性剤にカチオン変性デンプン無配合のもの(B)の 2 種類の透明タイプのシャンプーを用い、実施例 2 と同様に性能評価を行った。

第 5 表はシャンプー組成成分とその配合量、第 6 表はその性能評価を示す。ただし、第 6 表中の I、II、III 及び数字は第 2 表の場合と同じ意味である。

第 6 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	泡立ち	6	12	2
	ぬめり感	5	12	3
	滑らかさ	4	14	2
	柔らかさ	4	15	1
	くし通りの良さ	3	16	1
仕上り時	ぬめり感	14	4	2
	柔らかさ	11	7	2
	しつとり感	12	5	3
	滑らかさ	13	5	2
	くし通りの良さ	13	5	2
つ や		13	6	1

第 6 表より明らかなように、実施例 2 で<sup>陰イオン</sup>界面活性剤としてラウリルエーテルサルファートマグネシウム塩を用いた場合と同様仕上り時の性能にかなりの向上が認められる。

第 7 表

## 実施例 5

実施例 1 で得たカチオン変性デンプンを用い、また陰イオン界面活性剤としてラウリルエーテルサルファートトリエタノールアミン塩を配合した透明タイプのシャンプー(E)を調製し、また比較用として実施例 2 で調製した透明タイプシャンプー(B)を用い、実施例 2 と同様にして性能評価を行った。

第 7 表はシャンプー組成成分とその配合量、第 8 表はその性能評価を示す。ただし、第 8 表中の I、II、III 及び数字は第 2 表の場合と同じ意味である。

成 分	配合量(重量部)	
	E	B
ラウリルエーテルサルファートトリエタノールアミン塩	10	—
ラウリルエーテルサルファートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100 まで	100 まで

第 8 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	泡立ち	5	13	2
	ぬめり感	3	15	2
	滑らかさ	2	15	3
	柔らかさ	3	15	2
	くし通りの良さ	2	16	2
仕上り時	ぬめり感	11	6	3
	柔らかさ	9	8	3
	しつとり感	9	7	4
	滑らかさ	10	7	3
	くし通りの良さ	12	6	2
	つや	12	6	2

第 8 表より明らかなように、実施例 2 あるいは実施例 4 で陰イオン界面活性剤としてラウリルエーテルサルファートマグネシウム塩、あるいは両性活性剤として 2-ラウリル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタ

インを使用した場合に比較すると若干劣るけれども仕上り時の性能に関しては確かな効果が認められる。

## 実施例 6

実施例 1 で得たカチオン変性デンプンを用い、また陰イオン界面活性剤としてラウリルエーテルサルファートナトリウム塩を配合した透明タイプのシャンプー(E)を調製し、また比較用として実施例 2 で調製した透明タイプのシャンプー(B)を用い、実施例 2 と同様にして性能評価を行なった。

第 9 表はシャンプー組成成分とその配合量、第 10 表はその性能評価を示す。ただし、第 10 表中の I、II、III 及び数字は第 2 表の場合と同じ意味である。

第 9 表

成 分	配合量 (重量部)	
	F	B
ラウリルエーテルサル フエートナトリウム塩	10	10
ラウリン酸トリエタノ ールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノー ールアミド	5	5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100まで	100まで

第 10 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	6	12	2
	ぬめり感	3	15	2
	滑らかさ	3	15	2
	柔らかさ	2	15	3
	くし通りの良さ	2	15	3
仕 上 り 時	ぬめり感	9	8	3
	柔らかさ	9	8	3
	しつとり感	8	7	5
	滑らかさ	9	7	4
	くし通りの良さ	10	7	3
	つ や	10	7	3

第10表より明らかなように、カチオン変性デ  
ンプン配合による若干の性能向上が認められる。

## 実施例 7

実施例1で得られたカチオン変性デンプンを配  
合したもの(A')と無配合のもの(B')の2種類のバ

ール状のシャンプーを調製し、これを30人の女  
性に使用させ実施例2と同様にしてその性能評価  
を行った。

第11表はシャンプー組成成分とその配合量、  
第12表はその性能評価を示す。ただし、第12  
表中のI、II、III及び数字は第2表の場合と同じ  
意味をもつ。

第 11 表

成 分	配合量 (重量部)	
	A'	B'
2-ラウリル-N-カル ボキシメチル-N-ヒド ロキシエチルイミダゾリ ニウムベタイン	10	10
ヤシ脂肪酸ジエタノー ールアミド	5	5
アルキルエーテルサルフ エートナトリウム塩	10	10
ジステアリン酸エチレンジ リコール	2.5	2.5
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精 製 水	100まで	100まで

第 12 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使 用 時	泡立ち	10	18	2
	ぬめり感	6	21	3
	滑らかさ	7	21	2
	柔らかさ	9	19	2
	くし通りの良さ	6	24	0
仕 上 り 時	ぬめり感	18	9	3
	柔らかさ	10	17	3
	しつとり感	20	8	2
	滑らかさ	22	5	3
	くし通りの良さ	25	3	2
	つ や	22	8	0

第12表から明らかなように、仕上り時の性能  
に関して本発明の基材を用いた場合かなりの性能  
の向上が認められる。

## 実施例 8

可溶性デンプン 30g を 70 重量% のエタノール水溶液 150g に分散させ、15 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 4.9g (対可溶性デンプン 0.1 倍モル量) を添加し、次に有効成分が 20.8g (対可溶性デンプン 0.74 倍モル量) となるよう GTA 水溶液を加え、加温し 60℃ で 6.5 時間反応させる。反応終了後、70 重量% のエタノール水溶液 150g を反応系に加え、内温が 25℃ 程度になるまで冷却した。pH メータで pH が 5.5 ~ 6.5 の範囲になるように 1 規定の塩酸で中和し、更に 1 時間攪拌を続け洗浄を行った。中和洗浄後、反応液を戸別し、反応生成物を得た。得られた生成物を 70 重量% のエタノール水溶液 150g で洗浄した後、減圧下で乾燥した。

このようにして得られたカチオン変性可溶性デンプンの窒素含有率は、2.53 重量% であり、イオン性塩素の含有率は 6.53 重量% であつた。この窒素含有率から、カチオン置の置換度 (D.S.) を求めると、0.403 であつた。

第 13 表

成 分	配合量 (重量部)	
	A	B
ラウリルエーテルサルフェートマグネシウム塩	10	—
ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩	—	10
ラウリン酸トリエタノールアミン塩	5	5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5
カチオン変性可溶性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100 まで	100 まで

本発明のカチオン変性可溶性デンプンの配合効果を調べるために、上記で得たカチオン変性可溶性デンプンを用い、また陰イオン界面活性剤としてラウリルエーテルサルフェートマグネシウム塩を配合した透明タイプのシャンプー (D) を調整し、また比較用として実施例 2 で調整した透明タイプシャンプー (E) を用い、実施例 2 と同様にして性能評価を行った。

第 13 表はシャンプー組成成分とその配合量、第 14 表はその性能評価を示す。ただし、第 14 表中の I、II、III 及び数字は第 2 表の場合と同じ意味である。

第 14 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	泡立ち	5	13	2
	ぬめり感	4	14	2
	滑らかさ	2	15	3
	柔らかさ	3	14	3
	くし通りの良さ	2	16	2
仕上がり時	ぬめり感	11	6	3
	柔らかさ	10	7	3
	しつとり感	9	7	4
	滑らかさ	11	6	3
	くし通りの良さ	12	6	2
つ や		14	4	2

表 14 より、明らかなように、本発明の基材を用いた場合、かなりの性能の向上が認められる。

## 実施例 9

実施例 1 で得られたカチオン変性デンプンを配合したもの (A') と比較のための無配合のもの



(B') の2種類の透明液体タイプのヘヤーリンスを調製し、これを30人の女性に使用させ実施例2と同様にして性能評価を行った。

第15表はヘヤーリンスの組成成分とその配合量、第16表はその性能評価である。ただし、I、II、III及び数字は第2表の場合と同じ意味である。

第 15 表

成 分	配合量(重量部)	
	A''	B''
ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド	5	5
水溶性ラノリン	1	1
増粘剤	2	2
カチオン変性デンプン	1	0
エタノール	10	10
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100まで	100まで

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	ぬめり感	14	14	2
	滑らかさ	13	13	4
	柔らかさ	14	13	3
	くし通りの良さ	15	14	1
仕上り時	ぬめり感	16	10	4
	柔らかさ	15	12	3
	しつとり感	16	12	2
	滑らかさ	18	10	2
	くし通りの良さ	21	7	2
	つや	23	6	1

第16表から明らかなように、使用時、仕上り時とも、本発明の基材を用いた場合かなりの性能の向上が認められる。

## 実施例10

実施例1で得られたカチオン変性デンプンを配合したもの(A'')と無配合のもの(B'')の二種類

のクリームタイプのヘヤーリンスを調製し、これを30人の女性に使用させ実施例2と同様にしてその性能評価を行った。

第17表はヘヤーリンスの組成成分とその配合量、第18表はその性能評価を示す。ただし、第18表中のI、II、III及びその数字は第2表の場合と同じ意味をもつ。

第 17 表

成 分	配合量	
	A'''	B'''
ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド	5	5
セチルアルコール	3	3
プロピレングリコール	6	6
ポリオキシエチレンセチルエーテル	1	1
グリセリン	4	4
カチオン変性デンプン	1	0
エデト酸ジナトリウム塩	0.1	0.1
香料、着色料、防腐剤	適量	適量
精製水	100まで	100まで

第 18 表

項 目		(I)	(II)	(III)
使用時	ぬめり感	14	11	5
	滑らかさ	13	11	6
	柔らかさ	13	11	6
	くし通りの良さ	15	10	5
仕上り時	ぬめり感	16	8	6
	柔らかさ	15	9	6
	しつとり感	14	10	6
	滑らかさ	16	9	5
	くし通りの良さ	18	7	5
	つや	15	8	7

第18表より明らかなように使用時、仕上り時においても本発明の基材を用いることにより性能が向上することがわかる。

## 実施例11

流動パラフィン(70秒)10重量部、ワセリン10重量部、グリセリンモノステアレート0.5

## 手続補正書

昭和53年 3月3日

重量部、パルミチン酸イソプロピル 2 重量部及びグリセリン 3 重量部の混合物に実施例 1 と同じカチオン変性デンプン 2 重量部を配合し、さらに香料、防腐剤各適量を添加したのち精製水により全量を 100 重量部とすることにより中性クリームを開製した。

このようにして得られた中性クリームはカチオン変性デンプンを配合しないものに比べて滑らかさ、しつとり感の点で著るしく改善され、しかもその効果は長時間にわたって持続された。

特許出願人 ライオン油脂株式会社

代理人 阿形 明

特許庁長官  
特許庁審判官  
特許庁審査官  
熊谷 善二 殿

事件の表示

昭和52年 特許願 第153417号

2. 発明の名称

化粧品基材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区横綱一丁目2番22号

(692)ライオン油脂株式会社

氏名

代表者 小林 宏

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土曜ビル5階

(7182) 弁護士 阿形 明

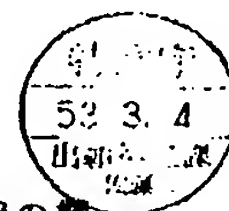
電話 (571) 9920番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



## 8. 補正の内容

(1) 明細書第5ページ第4行目の「可溶性デンプンも」を「可溶性デンプン(酸処理デンプン)も」に訂正します。

(2) 同第10ページ第8行目の「添加し、次に」を「添加し、45℃で1時間加熱処理した。次に」に訂正します。